LIBRARY
FISH & WILDLIFE SERVICE
PACIFIC OCEANIC FISHERY
INVESTIGATIONS

N.º 14 12 de febrero de 1949

BOLETIN
DEL
INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFIA

Espectro de absorción de los aceites de oliva en la zona ultravioleta

POR

Francisco Poggio y María Martín Retortillo

INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFIA
MINISTERIO DE MARINA

MADRID

NUMEROS PUBLICADOS

1.—Olegario Rodríguez Martín y Ramón Fernández Crehuet: «Apuntes para el estudio bionómico de la bahía de Santander».

2.—Miguel Massutí: «Estudio del plancton del puerto de Mahón en el curso de un año (1946)».

3.—Miguel Massutí y Miguel Oliver: «Estudio de la biometría y biología de la sardina de Mahón (Baleares), especialmente de su alimentación».

4.—Buenaventura Andreu: «Algunos datos sobre la fecundidad de la sardina».

5.—Emma Bardán de Bellón y Francisco de P. Navarro: «La talla de la sardina en relación con el arte de pesca y con el sexo. Observaciones en Málaga (1940-1947)».

6.—Fernando Lozano: «Notas sobre la biología y biometría de la parrocha o sardina joven de Vigo *(Sardina pilchardus)*».

7.—José M.ª Navaz: «Nueva contribución al estudio de la anchoa de la costa vasca».

8.—Antonio Arévalo: «Estudio de la variación en la composición química del jurel, *Trachurus trachurus* (L.)».

9.—Fernando Lozano: «Relación de una campaña de pesca de arrastre en pareja en la costa del Sáhara Español, y noticia sobre los otros tipos de pescas allí practicados».

10.—Francisco de P. Navarro: «Los Clupeidos y la Anchoa de las costas españolas en el invierno 1947-1948. Observaciones biométricas y biológicas de los Laboratorios Oceanográficos».

11.—José M.ª Navaz: «Estudio de la Ría de Pasajes en relación con su producción de moluscos comestibles (Con una carta bionómica)».

12.—Antonio Fernández del Riego: «Iniciación al estudio de la variación estacional del valor alimenticio de la sardina (*Sardina pilchardus* Walb.)».

13.—M.ª Jesús del Val y M.ª Dolores García Pineda: «Ensayos de algas marinas industriales».

NOTA: Pedidos y correspondencia al Sr. Secretario del Instituto Español de Oceanografía, Alcalá, 27. Madrid.

Boletín del Instituto Español de Oceanografía
Número 14 12 de febrero de 1949

ESPECTRO DE ABSORCION DE LOS ACEITES DE OLIVA EN LA ZONA ULTRAVIOLETA (*)

por FRANCISCO POGGIO y MARIA MARTIN RETORTILLO

SUMMARY: It is studied the U. V. absorption spectra of 50 olive-oil samples from different qualities. It is found that in the wavelenght 255 mμ the maxime M extinction coefficient found for the pression oils is 87, althoug in the extraction refined one, the minimum found is 139. This difference can serve as a guide in distinguishing both qualities.

The extinction curves from both oils is studied here and the differences between one and another are set out here. These differences can also serve as analitical facts.

La calidad de las conservas de pescado está determinada en gran parte por el aceite utilizado en la preparación de las mismas hasta el punto que, en los países conserveros por excelencia, están legisladas las condiciones que deben reunir los aceites destinados a la fabricación de conservas.

Dada la importancia que en España tiene esta industria nos pareció de interés abordar el estudio de los aceites desde este punto de vista. En un trabajo anterior (1) iniciamos dicho estudio, por la técnica espectral, empezando por los aceites de oliva y de sardina. En vista de los resultados obtenidos, y ya que tanta importancia tiene para nosotros el aceite de olivas, hemos creído necesario hacer un estudio más completo del mismo.

(*) Publicado también en *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*, tomo XLIV (A), núms. 9 y 10, septiembre-octubre 1948 (enero 1949), págs. 579-588. Madrid.

Al aplicar la técnica espectral a este estudio continuamos el rumbo seguido por Chevalier, Guillot y Chabre (2) y por Guillot (3), quien llega a establecer que los aceites vírgenes españoles tienen un valor del coeficiente de extinción en las 270 mμ que oscila entre 10 y 13. Por la misma época, Casamada (4) inició el estudio espectral en el U. V. de los aceites de presión y extracción, aunque sin valorar numéricamente los coeficientes de extinción. Lunde, Kringstadt y Weedon (5) también han estudiado 17 muestras de aceite, de las cuales 12 son españolas, y llegan a la conclusión de que los aceites vírgenes de presión presentan un coeficiente de extinción en las 275 mμ que oscila entre 10 y 22; para los refinados de presión, entre 35 y 55, y para los refinados de extracción, entre 80 y 120.

En nuestro trabajo de iniciación anterior operamos con sólo 14 muestras, encontrando numerosos resultados concordantes en principio con los de los citados investigadores, aun cuando estimamos que los límites establecidos por ellos eran un poco estrechos para los aceites españoles. Por eso juzgamos conveniente operar con un número mayor de muestras, para poder establecer así con mejor conocimiento los límites de variación de los coeficientes en las distintas calidades de aceites y concretar más la diferenciación de calidades por la forma de la curva.

En todo el trabajo hemos utilizado un «espectrógrafo para químicos» Zeiss con óptica de cuarzo; como foco luminoso, la chispa eléctrica entre electrodos de acero al wolframio; las cubetas utilizadas han sido las logarítmicas de Scheibe y placas fotográficas de Valca. De todos los aceites estudiados se preparó una disolución al 1 por 100 en alcohol absoluto, y esta solución se llevó al espectrógrafo, determinándose la curva de extinción y los valores del coeficiente de extinción de cada aceite en las longitudes de onda que se indican más adelante.

Este segundo estudio de los espectros de absorción de los aceites nos ha confirmado y ampliado lo que dedujimos en nuestro anterior trabajo en relación con la curva de extinción de las soluciones alcohólicas de aceite de oliva en la zona ultravioleta: Puede afirmarse, en general, que la simple inspección de las curvas de extinción de los aceites da una valiosa orientación sobre la calidad de éstos, porque en los aceites de presión la porción comprendida entre 290 y 250 mμ es más llana cuanto mejor es la calidad del aceite, ya sea por la técnica según la cual se haya extraído, ya por el estado de la

aceituna cuando se la sometió al prensado. Las curvas que inician una subida pronta entre ambas longitudes de onda, indican una calidad peor del aceite, aun dentro de los de mejor clase. Sirva de ejemplo la muestra 5, preparada especialmente por nosotros con las máximas garantías de calidad, que es una de las de valores más bajos en los coeficientes de extinción, y otro tanto pudiéramos decir de la muestra 1, aceite acapulco, que es la de menores coeficientes.

Los aceites de segunda presión dan valores más altos de los coeficientes. La curva inicia su ascenso en las longitudes de onda 280-290 mμ, carece de la zona baja y llana, que tan característica es en los mejores aceites de primera presión. Sin embargo, no cabe establecer un punto neto de separación entre ambas calidades, porque las peores calidades, dentro de primera presión, se entremezclan y superponen con los mejores de segunda presión. Hay una gradación continua en las curvas, que adquieren mayor pendiente al ir pasando de una a otra calidad, y por ello los coeficientes también van gradualmente elevándose. Aun cuando el tránsito sea gradual, la diferenciación es clara en los casos más distanciados, y sobre todo en la mejor calidad. Un aceite con curva de extinción baja y llana entre 250 y 290 mμ puede diagnostiscarse, sin lugar a duda, como aceite virgen de primera presión; al menos en nuestra experiencia no hemos encontrado un solo caso en que esto no se haya cumplido.

Para mejor aquilatar estos conceptos es por lo que hemos elegido varias longitudes de onda en la zona más característica y hemos determinado los coeficientes de extinción, ya que la variación de éstos nos indica numéricamente la marcha de la curva.

En la tabla I se incluyen los valores de los coeficientes de extinción en las longitudes de onda 255, 270, 275 y 280 mμ para 17 muestras de aceites de primera presión; en la tabla II, los que hemos obtenido para 11 muestras de aceites de segunda presión, y en la tabla III, los que resultan para 10 muestras de aceites refinados de presión.

Tabla I

Coeficientes de extinción en los aceites de primera presión

Muestra n.°	Procedencia	ε_{280}	ε_{275}	ε_{270}	ε_{255}
1	Badajoz	7,5	8	8	10
2	Granada	7,5	8,1	8,4	16
3	Córdoba	8	8,9	9	15
4	Granada	9,5	10	13	27
5	Cáceres	10	11	12	16
6	Toledo	10,5	12	14	30
7	Córdoba	11	11	11,5	12,5
8	Granada	11	12,3	12	33
9	Granada	17	18	18	20
10	Córdoba	18	22	27	50
11	Granada	18	19	20	41
12	Córdoba	21,5	22	24	30
13	Tarragona	22	23	24	35
14	Badajoz	23	23,5	24	25
15	Sevilla	27	28	29	32
16	Avila	28	29	30	36
17	Granada	29	30	31	45

Tabla II

Coeficientes de extinción en los aceites de segunda presión

Muestra n.°	Procedencia	ε_{280}	ε_{275}	ε_{270}	ε_{255}
18	Córdoba	17	17,8	18	21
19	Granada	22	22,4	24,5	46
20	Córdoba	28	31	33,5	39
21	Córdoba	28	31	33	49
22	Granada	29	32	34	72
23	Badajoz	31	32	33	37
24	Granada	34	37	39	82
25	Córdoba	35	36,5	38,5	48
26	Cáceres	36	37,5	39	50
27	Sevilla	45	46,5	48	66
28	Córdoba	46	51	54,5	64

Tabla III

Coeficientes de extinción en los aceites refinados de presión

Muestra n.°	Procedencia	ε_{280}	ε_{275}	ε_{270}	ε_{255}
29	Córdoba	28	33	35	45
30	Córdoba	34	35	36	39
31	Córdoba	34	36	37	40
32	Sevilla	36	37	38	41
33	—	35	45	49	87
34	Córdoba	43	45	47	53
35	Córdoba	47	53	57	77
36	Sevilla	53	55	57	63
37	—	54	56	58	64
38	—	56	58	60	65

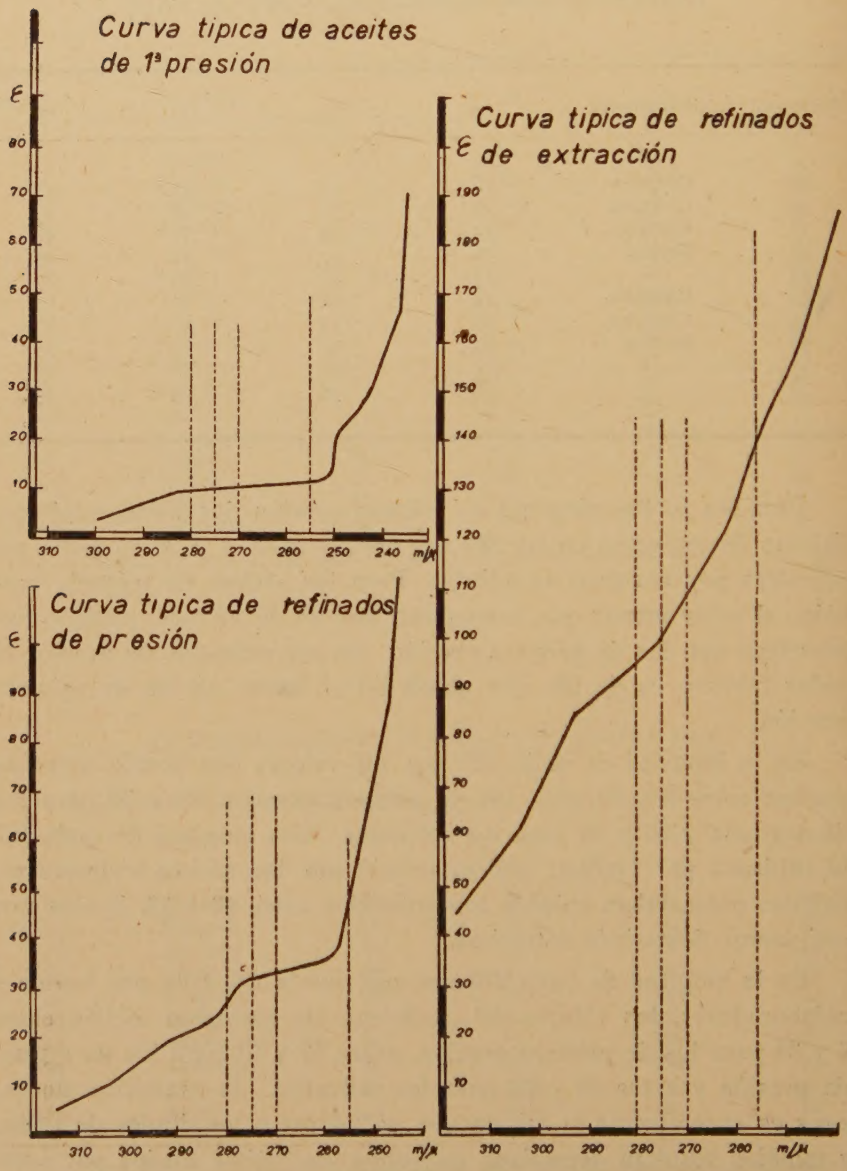
Para los aceites vírgenes de primera presión, los valores del coeficiente de extinción en las 280 mμ oscilan entre 7 y 29 en todas las muestras por nosotros estudiadas. Para los aceites de segunda presión, el valor menor que hemos obtenido es de 17, que queda entremezclado con los de primera presión. En los refinados de presión el valor mínimo es de 28, que queda ya al límite de los de primera presión.

En la longitud de onda 270 mμ, los valores que hemos obtenido oscilan entre 8 y 31 para los de primera presión, 18 y 55 para los de segunda y 35 y 60 para los refinados. Esta longitud de onda fué la utilizada por Guillot, que estableció que los aceites vírgenes españoles presentaban valores comprendidos entre 10 y 13, límites que estimamos demasiado estrechos.

En la longitud de onda 275 mμ, que fué la utilizada por Lunde y colaboradores, los valores del coeficiente de extinción oscilan entre 8 y 30 para los de primera presión, entre 17 y 51 para los de segunda presión y entre 33 y 58 para los refinados; la gradación de valores es exactamente la misma que en las otras longitudes de onda, y también resultan demasiado estrechos los límites fijados por Lun-

de y colaboradores, que son 10-22 para los de primera presión y 35-55 para los refinados.

Resumiendo, pues, en un solo grupo las tres calidades de acei-



tes de presión que hemos considerado, resultan los valores máximos y mínimos hallados que se exponen en la tabla IV.

TABLA IV

LONGITUDES DE ONDA =	280 mμ	275 mμ	270 mμ	255 mμ
Mínimo coeficiente hallado.....	7,5	8	8	10
Máximo coeficiente hallado	56	58	60	60

Los aceites de extracción por disolventes presentan unas curvas de extinciones de rápido ascenso, por lo cual los coeficientes llegan en seguida a valores altos, que los distinguen bastante bien, en general, de los que alcanzan los aceites de presión. Entre la curva de un buen aceite de presión y la de uno de extracción no hay la menor duda en cuál corresponde al uno y cuál al otro. Los peores aceites de presión que hemos manejado no llegan a alcanzar con sus coeficientes a ninguno de extracción.

En la tabla V se dan los valores que nos han resultado para 5 muestras de aceites de extracción en las longitudes de onda indicadas para las otras muestras.

En la longitud de onda 280 mμ todos alcanzan valores próximos a 100 o muy sobrepasados, con excepción de uno, que sólo alcanzó el valor 83. En las 275 mμ los coeficientes oscilan entre 87 y 155, lo cual no está muy de acuerdo con lo señalado por Lunde, que le asigna valores comprendidos entre 54 y 90. Tan sólo uno de los nuestros queda comprendido en esa zona.

TABLA V

Coeficientes de extinción en los aceites de extracción

Muestra n.°	Procedencia	e_{280}	e_{275}	e_{270}	e_{255}
39	Sevilla	83	87	90	102
40	Toledo	117	120	124	142
41	Córdoba	126	165	174	202
42	Córdoba	133	143	153	194
43	Toledo	152	155	158	180

Los aceites de extracción sin refinar no presentan gran diferencia con los refinados en cuanto se refiere a coeficientes de extinción en el U. V., ya que quedan perfectamente mezclados con ellos, según se ve en la tabla VI. Tampoco interesa la distinción espectral, ya que el aspecto, color, etc., los diferencia bien.

Para los refinados de extracción en la longitud de onda 280 mμ los valores encontrados oscilan entre 63 y 169; en las 275 mμ, entre 71 y 176. Lunde y colaboradores señalan los límites de 80 y 120 como resultado del estudio de dos muestras. Los dos valores que da Lunde quedan comprendidos dentro de los nuestros. En las 270 mμ los coeficientes oscilan entre 80 y 183, y en las 255 mμ, entre 139 y 203.

Tabla VI

Coeficientes de extinción en los aceites refinados de extracción

Muestra n.°	Procedencia	ε_{280}	ε_{275}	ε_{270}	ε_{255}
44	—	63	71	80	165
45	Córdoba	96	103	110	139
46	Córdoba	108	119	131	156
47	Córdoba	110	125	135	156
48	Córdoba	114	128	127	160
49	Granada	119	132	143	176
50	Málaga	169	176	183	203

Para mejor comprender la posición de los valores de los coeficientes de extinción en las cuatro longitudes de onda hemos compuesto la tabla VII, en la cual resumimos los coeficientes máximo y mínimo en cada longitud de onda para cada calidad de aceite.

Tabla VII

Calidad del aceite	280 mμ	275 mμ	270 mμ	255 mμ
Primera presión	7-29	8-30	8-31	10-45
Segunda presión.....	17-46	17-51	18-69	21-98
Refinado de presión....	28-56	33-58	35-60	38-87
Refinado de extracción..	63-169	71-176	80-183	139-203
Extracción.....	83-152	87-165	90-158	102-202

Entre el valor máximo encontrado para los de presión y el mínimo hallado en los refinados de extracción hay las siguientes diferencias según las longitudes de onda:

En las 280 mμ, 7; en las 275 mμ, 13; en las 270 mμ, 20, y en las 255 mμ, 52. De las longitudes de onda que hemos considerado, las que más distancian por los valores de sus coeficientes de extinción las dos calidades, presión y refinado de extracción, son las 270 mμ y las 255 mμ.

Pensando en el problema de mezcla de aceites de ambas calidades y teniendo en cuenta la propiedad aditiva de la extinción, es inmediata la deducción de que los aceites de óptima calidad, es decir, aquellos que presentan los más bajos coeficientes de extinción, podrán mezclarse hasta un cierto límite con aceites extraídos sin que los coeficientes salgan de los límites asignados a los de presión, y tanto mayor podrá ser la cantidad de aceite de extracción cuanto mejor sea la calidad de éste; es decir, cuanto más bajos sean sus coeficientes de extinción.

Un aceite como el de la muestra núm. 1, aceite acapulco de la mejor calidad y con los coeficientes más bajos, será el que pueda admitir más adulteración sin que los coeficientes de extinción se salgan de los límites correspondientes a su calidad. Si este aceite cuyo coeficiente de extinción en las 255 mμ vale 10 se mezcla con uno refinado de extracción tal como el de la muestra 46, que es uno de los de menor valor del mismo coeficiente—156—, los valores del coeficiente de extinción para varias mezclas, según se deduce teóricamente y comprobamos experimentalmente, son los siguientes:

% de aceite de extracción.....	0	20	40	60	80	100
Coeficiente de extinción en 255 mμ...	10	39,2	68,4	98	127	156

En este caso, que es el más desfavorable para la técnica que estudiamos, por tratarse de aceites con los menores coeficientes y, por tanto, los que más se prestan a las mezclas, podrá admitir hasta un 40 por 100 de aceite de adulterante sin que el coeficiente se salga de

los límites de los buenos de presión; claro es que el valor 68,4 no permitiría clasificarlo como aceite de primera presión; a lo más, se diría un aceite de segunda o un refinado, y no de los mejores.

Frente a este caso, el más desfavorable, puede considerarse el caso opuesto y más favorable, que es cuando se mezcla un aceite de presión con coeficientes altos con otro de extracción también con valores elevados de coeficientes: tal sería si se mezclara el aceite muestra núm. 24, cuyo coeficiente en 255 mμ vale 82, con el aceite refinado de extracción 50, cuyo coeficiente vale 203; los valores de los coeficientes para varias mezclas de estos aceites serían los siguientes:

% de aceite de extracción..	0	10	20	40	60	80	100
Valores del coeficiente de extinción en las 255 mμ..	82	92	105	129	154	178	203

En este caso un 10 por 100 del aceite adulterante da lugar a un valor del coeficiente que no es el propio de los aceites de presión.

En las mezclas, por lo tanto, las cantidades de aceites de extracción añadidas al de presión que puede delatarse depende de la calidad de los aceites que se mezclan. En el caso más desfavorable entre las muestras con que hemos experimentado puede delatarse desde un 40 por 100 de aceite de extracción, y en el caso más favorable, se salen los coeficientes de los valores correspondientes a los aceites de presión con menos de un 10 por 100 de aceite de extracción.

Por cuanto se refiere a la interpretación de la variación de estos coeficientes nos remitimos a la discusión que sobre ella hacemos en nuestro anterior trabajo.

Instituto de Optica «Daza de Valdés»,
Sección de Espectros Opticos.
Instituto Español de Oceanografía,
Departamento de Fisicoquímica.

BIBLIOGRAFIA

(1) F. Poggio y M.ª Martín Retortillo: An. Fis. Qui., XLII, 231 (1946). «Notas y Resúmenes», s. II, núm. 131. Inst. E. Oceanografía, 1946.

(2) Chevalier, Guillot y Chabre: *Bull. Chim. Biol.*, 15, 358 (1933). Ref.: *Bull. Soc. Ch. France*, 54. 1970 (1933).

(3) Guillot: *Ann. Fals.*, 28, 69 (1935). Ref.: *Ch. Ind.*, 71 (1936).

(4) Casamada: *Mem. de l'Acad. de Ciencias i Arts.* Barcelona, XXV, número 9, (1935).

(5) Lunde, Kringstadt, Weedon: *Z. angew. Chem.*, 51, 796 (1933).

TALLERES GRÁFICOS C. BERMEJO
GARCÍA MORATO, 118.-TEL. 23 11 99